

51

Int. Cl.:

C 08 h, 1/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

39 b6, 1/00

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1945 527

Aktenzeichen: P 19 45 527.7

Anmeldetag: 9. September 1969

Offenlegungstag: 18. Juni 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 27. November 1968

33

Land: Frankreich

31

Aktenzeichen: 50673-69

64

Bezeichnung: Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von filmförmigem Kollagenmaterial

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Centre Technique du Cuir, Lyon (Frankreich)

Vertreter: Loesenbeck, Dr. Otto; Stracke, Dipl.-Ing. Alexander;  
Loesenbeck, Dipl.-Ing. Karl-Otto; Patentanwälte, 4800 Bielefeld

72

Als Erfinder benannt: Pichon, Dipl.-Chem. Gérard Jean, Villeurbanne;  
Piat, Bruno Alexandre, Lyon (Frankreich)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1945 527

15/12

CENTRE TECHNIQUE DU CUIR, 181, avenue Jean Jaurès,  
LYON 7e (Rhône), Frankreich

=====

Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von filmförmigem  
Kollagenmaterial

- - -

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung von Kollagenmaterial in Form von Filmen, Folien o. dgl., die entweder allein aus Kollagen oder aus einer Kombination von Kollagen mit natürlichen, künstlichen oder synthetischen Geweben oder Vliesen bestehen.

Ausgehend von Kollagen-Suspensionen, -Dispersionen oder -Gallerten in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel ist es möglich, Gegenstände aus Kollagen, wie beispielsweise Fäden, Garne, insbesondere chirurgische Nähgarne, Filme, Folien und Hüllen für Nahrungsmittel herzustellen. Die vorbekannten Verfahren hierzu wenden allgemein gesprochen das Extrudieren des Kollagens in die gewünschte Form, ausgehend von seinen Dispersionen oder wässrigen Gallerten an, sowie ferner seine Koagulation durch chemische Wirkstoffe oder physikalische Mittel. Es ist auch bereits die Verwendung von Kollagendispersionen oder -Gallerten in einem organischen Lösungsmittel vorgeschlagen worden, denn in diesem Fall ermöglicht es das Lösungsmittel, bakterielle Zerstörungen zu vermeiden, die im wässrigen Medium zu beobachten sind, sowie ferner die spätere Trocknung der Kollagenprodukte zu erleichtern. Die mechanischen Eigenschaften des Kollagens in Form von Garnen, Filmen oder Folien sind bislang im Hinblick auf die Zugfestigkeit, den Reißwiderstand

009825/1922

ORIGINAL INSPECTED

und die Bruchdehnung relativ geringwertig und dieses erklärt die zahlreichen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Kollagenprodukten großer Abmessungen.

Es ist bekannt, daß das Kollagen in Wasser bei einem pH-Wert nahe des isoelektrischen Punktes, d. h. bei pH-Werten zwischen 5 und 6,5 in Suspension gebracht werden kann. Seine Löslichkeit oder sein Dispergieren in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel können gleichfalls nur realisiert werden, wenn man seinen elektrischen Ladungszustand verändert, indem die Zahl der elektrisch positiven oder elektrisch negativen Ladungen vergrößert wird und dies erreicht man im allgemeinen durch Hinzufügen eines mineralischen oder organischen, sauren oder basischen chemischen Wirkstoffes.

Die natürlichen Fasereigenschaften des Kollagens ebenso wie sein beträchtliches filmbildnerisches Vermögen gestatten es, wie bei zahlreichen natürlichen Proteinen und synthetischen Polymeren, das Kollagen aus seinen Lösungen oder seinen Dispersionen in Form von Fäden, Garnen, Filmen, Folien u. ägl. zu erhalten. In allen diesen Fällen ist es jedoch erforderlich, das Protein und insbesondere das Kollagen zu koagulieren. Man gewinnt die Fäden und Garne in den meisten Fällen auf nassem Wege durch Extrudieren einer Kollagen-Dispersion oder -Gallerte in saurem, wässrigem Medium in Koagulationsbädern, die aus organischen Lösungsmitteln bestehen, wie beispielsweise dem Methanol oder dem Aceton und die mineralische Basen beinhalten, wie beispielsweise Ammoniak oder Soda oder organische Basen wie die Amine.

Produkte aus Kollagen, die als Nahrungsmittelumhüllungen, insbesondere als Wursthüllen benutzt werden können, werden durch Extrudieren eines aufgeblasenen und im Inneren durch unter leichtem Druck stehende Luft gehaltene Kollagenschlauch sowie durch unmittelbare Koagulation in hochkonzentrierten Mineralsalzlösungen hergestellt. Zu derartigen Lösungen werden beispielsweise Natriumchlorid, Natriumsulfat oder Ammoniumsulfat verwandt.

Schwämme und Gegenstände mit schwammartigem Charakter werden mittels der Gefriertrocknung unter Vakuum, wie beispielsweise der Lyophilisation hergestellt, was beim Koagulieren des Kollagens durch die vorgenannten Mittel deren Dehydrieren sowie die Bildung von in der koagulierten Masse eingeschlossenen Luftzonen ermöglicht.

Kollagenfilme können durch Extrudieren der Dispersionen oder Gallerten auf einem hydrophoben Stützträger bei Trocknung im Luftstrom oder bei Koagulieren in den vorgenannten organischen oder mineralischen Bädern hergestellt werden. Diese Herstellungsweise ist diskontinuierlich und nur für Laboratoriumsversuche, bei denen ausschließlich das Kollagen verwendet wird, geeignet.

In allen vorgenannten Fällen ist es jedoch erforderlich, um eine gute Koagulation zu erhalten, das zum Löslichmachen oder Dispergieren des Kollagens eingesetzte saure oder basische chemische Wirkmittel zu neutralisieren, um das Kollagen an seinen isoelektrischen Punkt zu bringen, d. h. ein minimales Aufquellen und eine maximale Unlöslichkeit in Wasser zu erreichen. Darüber hinaus erfordert das starke Absorptionsvermögen des Kollagens für Wasser und Wasserdampf sehr häufig eine Nachbehandlung mit Gerb- oder Vernetzungsmitteln, die das Kollagen unverweslich machen und ihm eine bessere thermische Stabilität geben. Diese verschiedenen Arbeitsschritte und Umwandlungen sind schwierig zu beherrschen und sie werden, abgesehen von der Herstellung von Fäden, diskontinuierlich durchgeführt, da laufende Kontrollen und zahlreiche Zwischenbehandlungen erforderlich sind, die die Wirtschaftlichkeit der Herstellung sehr stark herabsetzen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches, hochwertige Produkte ergebendes Verfahren sowie die zugehörige Vorrichtung zur Herstellung von Kollagenmaterial in Form von Filmen, Folien, Bögen u. dgl. zu schaffen, und zwar entweder aus Kollagen allein bestehend oder aus Kollagen in Kombination mit natürlichen, künstlichen

oder synthetischen Geweben und Vliesen.

Die erfindungsgemäße Lösung wird darin gesehen, daß in einem unter Vakuum und unter Druck arbeitenden Reaktor eine Dispersion oder eine Gallerte aus Kollagen in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel durch Hinzufügen einer mineralischen oder organischen Säure oder Base unter mechanischer Durcharbeitung zubereitet wird, um ein gewünschtes Aufquellen und eine gewünschte Viskosität zu erreichen, wobei als Ausgangsmaterial feuchte oder trockene, wiedergewonnene oder im Rohzustand befindliche Kollagenfasern verwendet werden, dann unter Druck die Kollagendispersion, sei sie mit Luft einschließen behaftet oder nicht, auf einem kontinuierlich bewegbaren Förderer mittels einer Flachdüse zu extrudieren und den Film bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° C zu trocknen, wodurch die Degradation oder Hydrolyse des Kollagens zur Erzielung eines Kollagenfilmes vermieden wird, sowie schließlich den Kollagenfilm von dem kontinuierlich bewegbaren Tragförderer zu lösen und ihn unter konstanter Spannung zu Spulen der gewünschten Abmessungen und des gewünschten Gewichtes aufzurollen.

Der so gewonnene Kollagenfilm findet insbesondere für chirurgische Zwecke, für Verbandszwecke, als Hülle für Nahrungsmittel oder chemische Produkte, für semipermeable Membranen, in der Medizin benötigte Schwämme, insbesondere chirurgische Schwämme, für Zigarettenfilter, als Material für die Schuh- und Lederwarenherstellung und dgl. Verwendung.

Die vorgenannten Verfahrensschritte können automatisch, sei es nacheinander, sei es teilweise gleichzeitig auf einer oder mehreren Einrichtungen in einer relativ kurzen Zeit und mit großer Wirtschaftlichkeit durchgeführt werden, wobei die Breite des Kollagenfilms oder des entsprechend imprägnierten textilen Materials je nach dem gewünschten Gegenstand ohne weiteres in weiten Grenzen variiert werden kann.

ORIGINAL INSPECTED



Naturgemäß können, wenn sich die Kollagendispersionen noch in dem Reaktor befinden, d. h. vor ihrem Extrudieren, die für die späteren Umwandlungen und im Hinblick auf die Endprodukte erforderlichen chemischen Wirkstoffe wie beispielsweise Färbmittel, Fettstoffe, Gerbmittel, antiseptische Stoffe, plastifizierende Stoffe, natürliche und synthetische Harze u. dgl. in dem Reaktor der Dispersion zugefügt werden.

Wenn man einen besonders gut strukturierten Kollagenfilm wünscht, wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der durch Extrudieren erhaltene Kollagenfilm vor der Trocknung koaguliert und zwar mittels flüssigen oder gasförmigen chemischen Wirkstoffen.

So kann gemäß einer weiteren Ausführungsform das Koagulieren durch Eintauchen des Filmes in Koagulationsbäder geschehen, die organische Lösungsmittel wie Methanol, Äthanol, Azeton oder irgendein anderes dehydrierendes, einen niedrigen Siedepunkt aufweisendes und billiges Lösungsmittel. Diesen Bädern werden mineralische Basen wie organisches Ammoniak und wie Amine zugefügt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes wird der Film vor der Trocknung mit Hilfe einer flüchtigen Base wie beispielsweise gasförmigen Ammoniak koaguliert.

Besteht die Absicht, den Kollagenfilm mit einem faserigen Trägermaterial zu versehen, wird das Extrudieren oberhalb oder unterhalb einer gewebten oder Vlies-Bahn, die auf dem gleichen Förderer entrollt ist, und die sich mit der gleichen Geschwindigkeit bewegt wie der Kollagenfilm, vorgenommen.

Vorzugsweise wird für den Fall, daß der Kollagenfilm unterhalb des textilen Materiales angebracht wird, wird die Imprägnierung dieses Materiales mit dem Kollagenmaterial dadurch verbessert, daß das textile Material über einer Saugzone, die unterhalb des Extrusionspunktes liegt, vorbeigeführt wird.

Die zur Durchführung des Verfahrens eingesetzte Einrichtung weist erfindungsgemäß einen Dispersionsreaktor auf, der unter Vakuum und unter Druck arbeiten kann und der durch ein System von kommunizierenden Ventilen mit Speicherwannen verbunden ist,

wobei eine Pumpengruppe das präzise Regeln der Abgabe der Dispersion oder Gallerte durch eine Flachdüse gewährleistet, die am Ende eines Metallgestelles angeordnet ist, das einen aus einem Endlosband bestehenden Förderer aus hydrophobem Material trägt und von einem regelbaren Motor angetrieben ist. Ferner sind Trockenkanäle vorgesehen, deren Temperatur durch eine Regeleinrichtung konstant gehalten wird und deren Innenluft durch eine Gruppe von Tangentialventilatoren erneuert wird, wobei mindestens ein Trum des genannten Förderers durch die Kanäle verläuft. Ferner ist eine Vorrichtung zum Lösen des Filmes vom Förderer und eine Aufwickelvorrichtung für den Kollagenfilm oder das mit Kollagen imprägnierte textile Material vorgesehen. Der entsprechende Trum des Förderers läuft dabei bündig am Ausgang des letzten Kanales an dieser Vorrichtung vorbei.

Vorzugsweise ist zum Zwecke der Behandlung des Kollagenfilmes oder des mit Kollagen imprägnierten textilen Materiales der Einrichtung ein Gerät zugeordnet, das ein metallisches Gehäuse aufweist, das in Aufeinanderfolge eine Serie von getrennten oder untereinander verbundenen Wannen enthält, in dem sich die geeigneten Bäder befinden und in die der Film durch Umlenk- und Führungsrollen geleitet wird. Ferner ist ein Trockenkanal und eine Aufwickelvorrichtung zum Aufwickeln unter konstanter Spannung vorgesehen.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden nachstehend unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher beschrieben. Die Zeichnungen zeigen in

Fig. 1 eine schematische Seitenansicht der Einrichtung zur Bildung des Kollagenfilmes und des mit Kollagen imprägnierten textilen Materiales,

Fig. 2 einen Trockenkanal in schematischer Seitenansicht

Fig. 3, 4 und 5 schematische Ansichten der Einrichtungen zum Lösen und Aufwickeln des Kollagenmateriales,

Fig. 6 eine schematische Ansicht einer Einrichtung für verschiedene Behandlungen des Kollagens.

Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung weist einen Dispersionsreaktor 1 auf, der es ermöglicht, Kollagenlösungen, -Dispersionen oder -Gallerten in einer Konzentration zwischen 1 und 5 % in wässrigem Medium und zwischen 1 und 15 % in einem organischen Lösungsmittel zuzubereiten. In dem Reaktor 1 läßt sich auch in einfacher Weise das Einbringen oder Austreiben von Luftblasen sowie das Hinzufügen verschiedener chemischer Wirkstoffe, wie Färbstoffe, Gerbstoffe, Fettstoffe, antiseptische Stoffe, plastifizierende Stoffe, natürliche oder synthetische Harze u. dgl. verwirklichen, wie sie jeweils für den späteren Verwendungszweck geeignet sind.

Die Dispersionen werden in Behältern 2 gespeichert, die wechselweise auf Füllung und auf Entnahme geschaltet werden können und in denen die Dispersionen einer Maturierung von einigen Stunden Dauer unterliegen. Die Behälter 2 bestehen aus einem nichtkorrodierenden Material und widerstehen auch höheren Drücken, wie es beispielsweise für nichtoxydierenden Stahl und synthetische Polymere gilt.

Die Dispersionen werden aus den Behältern 2 mittels einer Pumpengruppe 3 zu einer Flachdüse 5 verbracht. Die Pumpengruppe 3 beinhaltet eine Zahnradpumpe aus nichtoxydierendem Stahl, die von einem regelbaren Motor angetrieben wird und die durch einen Drehmomentenbegrenzer geschützt ist.

Filter 4 aus nichtkorrodierendem Material, die hohen Drücken standhalten, sind einerseits zwischen dem Reaktor 1 und den Speicherbehältern 2 angeordnet um aus der Dispersion die nicht in Lösung gegangenen Stoffe zu entfernen und um die Pumpe 3 zu schützen, und sind andererseits zwischen der Pumpengruppe 3 und der Flachdüse 5 angeordnet, um auch noch die letzten Verunreinigungen zurückzuhalten, die möglicherweise die Funktion der Flachdüse 5 störend könnten.

Jeder der Filter 4 hat eine filternde Fläche von etwa  $2 \text{ dm}^2$  und weist ein nichtoxydierendes Gitter mit einer Maschenweite von 0,5 bis 1 mm auf. Die Reinigung der Dispersionen kann entweder durch einen einzigen Filter oder durch mehrere Filter, die entweder in Reihe oder parallel geschaltet sind,



erfolgen. Diese Filter arbeiten mehrere Stunden lang, ohne daß man ein merkliches Zusetzen beobachten kann.

Die Flachdüse 5 hat einen Düsenhohlraum, der in der Breite gesehen divergiert und in der Dicke gesehen konvergiert. Die Abmessungen können dabei innerhalb weiter Grenzen je nach den beabsichtigten Anwendungen variieren, dabei muß jedoch allgemein gesprochen die Länge merklich größer sein als die Breite, um eine homogene Verteilung der Dispersion zu erreichen. Die Flachdüse 5 besteht aus einem nichtkorrodierenden Stahl wie beispielsweise nichtoxydierendem Stahl, Superpolyamid, Polytetrafluoräthylen o. dgl. und sie ist mit einstellbaren Öffnungsstücken versehen, um die Dicke bis zu 5mm variieren zu können. Es ist dabei eine Auskleidung aus bildsamem Material vorgesehen, die es ermöglicht, die Kollagendispersion auf den stützenden Förderer 7 zu bringen, ohne daß irgendeine Einschnürung der Kollagenschicht erfolgt.

Die Flachdüse 5 legt die in Dispersion befindliche Kollagenschicht auf den stützenden Förderer 7, der ein Endlosband aus hydrophobem Material, wie Polyäthylen, Polypropylen, Polybuten, Polyvinylchlorid o. dgl. aufweist.

In Fig. 5 ist eine Art und Weise der Befestigung dieses stützenden Bandes 7 dargestellt. Es ist beiderseits an zwei Transportketten 19 befestigt, die mit Befestigungsklauen 20 versehen sind, Die Anbringung des Bandes geschieht mittels Federn 21, die mit dem stützenden Förderband 7 über Ösen 22 verbunden sind. Die Transportketten 19 laufen über Schienen und mit Zahnrädern versehene Wellen und der Antrieb des Bandes 7 erfolgt über einen regelbaren Motor 8, dessen Geschwindigkeit jeweils konstant eingestellt wird und dessen Regelbarkeit der Anpassung an die verschiedenen Anwendungsfälle dient. Die Antriebsachse des Regelmotors 8 ist dabei in Laufrichtung des Bandes gesehen etwas hinter der Flachdüse 5 angeordnet, um ein gleichmäßiges Vorbeilaufen des Förderbandes 7 bei der Aufbringung der Kollagenschicht zu gewährleisten.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, beinhaltet die Einrichtung ferner vorzugsweise eine Vorrichtung zum Imprägnieren bzw. Bestreichen textiler Materialien wie beispielsweise Gaze, Gewebe und Vliesstoffe. Eine Speicherspule 9a vor der Flachdüse 5 oder eine Speicherspule 9b hinter der Flachdüse 5 ermöglicht jeweils Entrollen des textilen Materiales unterhalb oder oberhalb der dispergierten, mittels der Düse 5 extrudierten Kollagenschicht. Wird die Spule 9a benutzt, erhält man eine in die Tiefe gehende Imprägnierung des textilen Materiales, das von der Spule 9a kommt, durch den Unterdruck, der mittels eines Vakuumkastens 10 ausgeübt wird. Das Transportband 7 fördert die mittels der Düse 5 erhaltene Kollagenschicht zu Trockenkanälen 11 und 11a, in denen das Lösungsmittel, sei es nun Wasser oder ein organisches Lösungsmittel, verdampft wird. Es geschieht ferner allgemein gesprochen ein Koagulieren des Kollagens in Form von Fäserchen oder Fasern im Inneren des Filmes, indem dieser schrumpft und neutralisiert wird und zwar mittels eines alkalischen Wirkstoffes, einer Salzlösung oder einer einen alkalischen Wirkstoff enthaltenden, Wasser anziehenden Lösung.

Gemäß einer bevorzugten Durchführungsform geschieht das Koagulieren des Kollagens mit Hilfe von Ammoniakgas, das in die Nähe der Oberfläche der Gallertesicht durch eine längliche Düse 6 gebracht wird. Die Schicht wird durch die Bildung von Kollagenfäserchen opak und weißlich.

Eine Durchführungsvariante des Verfahrens besteht darin, das Förderband 7 und die Gallertesicht in ein dehydrierendes Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt, wie Azeton oder Methanol, zu führen, das auch ein alkalisches, mineralisches oder organisches Wirkmittel aufweisen kann, um das Kollagen zu neutralisieren und koagulieren. Die Gallertesicht durchläuft dann ein oder mehrere, das Lösungsmittel enthaltende Bäder, (nicht dargestellt) und das Dehydrieren wie auch das Neutralisieren können durch automatische Messungen des spezifischen Gewichtes sowie durch potentiometrische Bestimmungen kontrolliert werden.

Die Umwandlung der Gallerteschicht in einen Film geschieht in den Trockenkanälen 11 und 11a. Die Fig. 2 zeigt schematisch den ersten Kanal 11. In diesem Kanal wird das Förderband 7 belüftet, um jeglichen Wärmestau zu unterdrücken, der eine Umwandlung des Kollagens in Gelatine hervorrufen könnte. Aus dem gleichen Grund liegt die Trocknungstemperatur zwischen 30 und 40° C und in dem Kanal 11, in dem der Wassergehalt der Gallerteschicht 14 bedeutend ist, wird die Temperatur mit Hilfe einer Proportionalregelung konstant gehalten, die von einer Platin-Widerstandssonde 18 gesteuert wird, die mit dem Förderband 7 in Kontakt steht. In dem anderen Trockenkanal 11a ist eine derartige Regelung nicht erforderlich.

Das Erwärmen geschieht auf übliche Weise wie beispielsweise durch Warmluft, Infrarotbestrahlung, mittels Heizplatten o. dgl. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Infrarotbestrahlung benutzt, die dem jeweiligen Bedarfsfall besser angepaßt werden kann und die den Vorteil eines minimalen Energiebedarfes hat. Das Erwärmen geschieht somit durch eine Reihe von Infrarotröhren 15, die etwa 20 cm voneinander entfernt oberhalb in einer Entfernung von nicht mehr als 20 cm von der Gallerteschicht 14 angeordnet sind. Mit diesem Erwärmen geschieht gleichzeitig eine kräftige Ventilation durch in regelmäßigen Abständen angeordnete Tangentialventilatoren 16. Mit der Ventilation ist das Verdampfen einer maximalen Wassermenge bei gleichzeitiger Kühlung der Gallerteschicht 14 möglich. Darüber hinaus wird das Evakuieren der feuchten Luft durch Ansaugturbinen 17 gewährleistet. Eine zu schnelle und zu starke Trocknung des Filmes nimmt diesem seine Geschmeidigkeit und erhöht seine Schraumpfungs- spannung bezüglich des stützenden Förderbandes, so daß es möglicherweise zu einer vorzeitigen Loslösung des Filmes und im Grenzfall zu einem Filmbruch kommen könnte. Darüber hinaus ist es erwünscht, dem Film einen Wassergehalt zwischen 5 und 20 % zu bewahren und dieses läßt sich nebenbei durch eine kontinuierliche Lagerung des Filmes am Ende der Trocknung in einer Atmosphäre erreichen, die Umgebungstemperatur aufweist und einen Feuchtigkeitsgehalt von 40 bis 60 % hat.

Nach der Trocknung in den Kanälen 11 und 11a wird der Kollagenfilm oder das mit dem Kollagen imprägnierte textile Material mittels einer Vorrichtung 12 von dem Förderband 7 gelöst. Diese Vorrichtung ist schematisch in Fig. 3 gezeigt. Sie besteht im wesentlichen aus einer dreizahnigen schmalen Klinge 23, die man zwischen das Förderband 7 und den Film 25 bringt und deren Form ein Ablöseprofil 24 maximaler Länge gewährleistet, wodurch die Gefahr einer Faltenbildung und das Entstehen von Rissen erheblich herabgesetzt wird. Die Anhaftung des Filmes 25 an dem Förderband 7 und damit seine Loslösung von diesem hängen von der Natur des Filmes, der Art der Koagulation, der Natur und dem Gehalt der beigefügten chemischen Wirkstoffe wie beispielsweise der plastifizierenden Stoffe, der Fettstoffe und der natürlichen und synthetischen Harze ab. Haftet der Film stark an, was bei Filmen aus mit Luftblasen behafteten Dispersionen der Fall ist, ist es erforderlich, die dreizahnige Klinge 23 durch ein rotierendes Trennhindernis zu ersetzen. Eine solche Vorrichtung ist in Fig. 4 dargestellt. Sie besteht in einfacher Weise aus einer Trennwalze 26, die in langsame Bewegung von einem Motor regelbarer Geschwindigkeit angetrieben ist und die zwischen dem Film 25 und dem Förderband 7 angeordnet ist.

Nach dem Loslösen wird der Film oder das mit Kollagen imprägnierte textile Material zu Spulen aufgerollt. Die Fig. 5 zeigt eine solche Aufwickelvorrichtung 13. Sie weist eine Aufnahmespule 27 auf, die von einem Reduktionsmotor mit Elektrokupplung 28 angetrieben wird. Ferner ist eine bewegliche Einrichtung 29 vorgesehen, die zwischen zwei Leitwalzen 32 angeordnet ist und eine konstante Spannung bei der Aufwicklung des Filmes 25 auf die Spule 27 gewährleistet. Diese bewegliche Einrichtung 29 ist an ihrem unteren Ende mit einer optischen Spitze 30 versehen, die auf ein fotoelektrisches System 31 einwirkt, das mit der Elektromagnetkupplung 28 in Verbindung steht.

Die Einbringung von chemischen Fremdstoffen kann oft nicht direkt in die Dispersionen oder Gallerten des Kollagens erfol-



gen, und zwar im Hinblick auf ihre Unlöslichkeit in Wasser oder den organischen Lösungsmitteln oder ihre Unverträglichkeit mit dem Kollagen, daß sie dann umwandeln oder koagulieren können. Darüber hinaus bringt die Behandlung des auf einem Stützträger anhaftenden Filmes zahlreiche Schwierigkeiten mit sich und zwar infolge der sehr langsamen Diffusion durch den Film von nur einer Seite aus und im Hinblick auf die Korrosionsgefahren. Darüber hinaus ist es oft erforderlich, den Kollagefilm oder das imprägnierte textile Material nachzubehandeln. Diese verschiedenen auf das Kollagen anzuwendenden Behandlungen, seien sie getrennt, seien sie gleichzeitig vorgenommen, beinhalten die Vernetzung durch mineralische oder organische Gerbstoffe, die Färbung, die Plastifizierung durch Polyole oder Fettstoffe u. dgl., die Hydrofugation, die Einbringung von therapeutischen oder antiseptischen Wirkstoffen und was dergl. den gewünschten Endprodukten entsprechende Behandlung<sup>en</sup> mehr sind.

In Fig. 6 ist nun schematisch eine Vorrichtung zur Behandlung des Kollagenfilmes oder des mit Kollagen imprägnierten textilen Materials dargestellt. Die Vorrichtung weist eine Speicherspule 33 auf, von der der Kollagenfilm oder das mit Kollagen imprägnierte Material abgezogen werden, und zwar mittels Abziehwalzen 34. Der Film bzw. des imprägnierte Material laufen dann durch eine Reihe von Wannen 35, in denen das Kollagen die gewünschten Behandlungen erfährt. Der Übergang von einer Wanne zur anderen wird durch Antriebswalzen 36 gewährleistet und nach der letzten Badbehandlung wird das Material in einen Trockentunnel 37 geführt, der mit Warmluft konstanter Temperatur durch ein System von Tangentialventilatoren 38 gespeist wird und in dem das Material einer vorbestimmten Streckung durch einfaches Einwirken auf die Geschwindigkeit von Antriebswalzen 39 unterliegt, die in dem Kanal 37 angeordnet sind. Das getrocknete Material wird unter konstanter Spannung auf eine Aufnahmespule 41, die der Spule 27 gemäß Fig. 5 gleicht, aufgewickelt. Die konstante Spannung gewährleistet eine bewegliche Einrichtung 40, die der be-



weglichen Einrichtung 29 der Fig. 5 entspricht.

Gemäß einer weiteren Durchführungsform des Verfahrens kann der Kollagenfilm unmittelbar nach seiner Loslösung von dem Förderband behandelt werden und in diesem Fall ist die Vorrichtung zur weiteren Filmbehandlung direkt mit der Einrichtung zur Herstellung des Filmes verbunden. Der Film oder das imprägnierte textile Material wird dabei von dem Förderband 7 durch die Einrichtung 12 losgelöst und es wird dann unmittelbar in die Behandlungsbäder 35 mittels der Abgabewalzen 34 geleitet.

#### Beispiel 1

Es wird eine zweiprozentige Kollagendispersion dadurch zubereitet, daß eine Suspension von 300 Gramm trockenen Kollagenfasern in 10 Litern Wasser in den Reaktor eingebracht und hier unter Vakuum für 5 Minuten mechanisch durchgearbeitet wird, um eingeschlossene Luftblasen zu entfernen. Dann wird eine Lösung aus 75 Gramm Milchsäure und 90 Gramm Glycerol in 4,535 Litern Wasser zugefügt und das ganze Gemenge für 10 Minuten unter Vakuum mechanisch durchgearbeitet.

Die homogene und entlüftete Dispersion, die hierdurch entsteht, wird unter Druck auf einem nichtoxydierenden Gitter einer Maschenweite von 0,5 mm gefiltert und für 24 Stunden in einem Behälter gespeichert. Sie wird dann mit einem Luftdruck von  $1 \text{ kg/cm}^2$  von dem Behälter zu der Zahnrادpumpe getrieben, die bei einer Geschwindigkeit von 7 Umdrehungen pro Minute eine konstante Abgabe von 4 Litern pro Stunde gewährleistet. Die Gallerte wird auf dem Förderband in einer homogenen dünnen Schicht mittels der Düse 5 ausgebreitet, dessen Mundstücke auf eine Weite von 1,5 mm eingestellt werden. Das Kollagen wird dann durch gasförmiges Ammoniak, von dem etwa 2 Liter pro Minute zugeführt werden, koaguliert. Die Laufgeschwindigkeit des Förderbandes wird in diesem Laboratoriumsversuch auf 10 m pro Stunde festgelegt.

Die Heizleistung des oberen Trockenkanales beträgt 300 Watt pro Meter und die des unteren Heizkanales 450 Watt pro Meter, wobei die Länge beider Kanäle in diesem Fall auf 16 m festgelegt ist.

Der Film ist in der Mitte des unteren Heizkanales vollständig getrocknet und er kann dann leicht mittels der dreizahnigen Klinge von dem Förderband gelöst und unter einer konstanten Spannkraft von 200 Gramm aufgewickelt werden. Der auf diese Weise erhaltene Film hat die Form einer durchscheinenden Haut mit einer homogenen Dicke von 0,03 mm und einem spezifischen Gewicht von etwa 1,3. Die mechanischen Charakteristiken dieses Kollagenfilms, auf einem Dynamometer untersucht, sind die folgenden:

Der Zugwiderstand beträgt  $2,4 \text{ kg/mm}^2$ , die Bruchdehnung 54 % und die Schlagreißfestigkeit  $0,9 \text{ kg/mm}$ . Diese Werte sind in Querrichtung etwas geringer als in Längsrichtung und diese Anisotropie erklärt sich aus der bevorzugten Vliesrichtung der Gallerte auf dem Förderband und durch Differenzen der Schrumpfspannung im Verlaufe der Trocknung.

#### Beispiel 2

Eine zweiprozentige Kollagendispersion wird in dem Reaktor mit mechanischer Durcharbeitung unter Luftdruck von  $1 \text{ kg/cm}^2$  aus einer Suspension von 300 Gramm trockenen Kollagenfasern in 10 Litern Wasser gewonnen. Nach 5 Minuten Durcharbeitung wird eine Lösung von 75 Gramm Milchsäure und 30 Gramm Glycerol in 4,535 Litern Wasser zugefügt und das Gemisch wird unter einem Luftdruck von  $1 \text{ kg/cm}^2$  für 10 Minuten mechanisch durchgearbeitet. Die homogene, mit Luftblasen angefüllte Dispersion wird unter Druck gefiltert und für 24 Stunden in einem Behälter gelagert, von dem sie dann unter einem Luftdruck von  $1 \text{ kg/cm}^2$  zu der Zahnrادpumpe getrieben wird, die bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 7 Umdrehungen pro Minute eine konstante Ausbringung von 4 Litern pro Stunde hat. Die Gallerte wird in einer homogenen dünnen Schicht mit -

tels der Düse auf dem Förderband ausgebreitet, wobei die Öffnungsweite der Mundstücke der Düse auf 1,5 mm eingestellt ist. Das Kollagen wird daraufhin in einem Strom von Ammoniakgas, das in einer Menge von etwa 2 Litern pro Minute zugeführt wird, koaguliert. Die Vorlaufgeschwindigkeit des Förderbandes ist hierbei auf 10 m pro Stunde festgelegt.

Der Kollagenfilm ist in der Mitte des unteren Trockenkanales vollständig getrocknet, dessen Heizleistung auf 450 Watt pro Meter eingestellt ist, während die Heizleistung des oberen Trockenkanales auf 300 Watt pro Meter eingestellt ist. Der Film wird durch ein rotierendes Trennhindernis von dem Förderband gelöst und ein Teil wird unter einer konstanten Spannkraft von 200 Gramm aufgewickelt. Der so erhaltene Film hat die Form einer mit Luftblasen durchsetzten, opaken Haut mit einer mittleren Dicke von 0,2 mm und einem spezifischen Gewicht von 0,25.

Seine mechanischen Eigenschaften, auf einem Dynamometer untersucht, sind die folgenden:

Die Zugfestigkeit beträgt  $0,5 \text{ kg/mm}^2$ , die Bruchdehnung 15 % und der Schlagreißwiderstand  $0,3 \text{ kg/mm}$ .

Der zweite Teil des getrockneten und vom Förderband losgelösten Filmes wird direkt in eine Behandlungsvorrichtung geleitet, die vier Bäder von 5 m Länge aufweist, die jeweils eine Lösung des Chrom-Sulfat-Komplexes von 50 Gramm pro Liter mit einer Basizität von  $45^\circ$  Schorlemmer, eine Lösung von 50 Gramm saurem Natriumkarbonat pro Liter, ferner reines Spülwasser, das kontinuierlich in geringer Menge zirkuliert und schließlich eine wässrige Lösung von 100 Gramm Glycerol pro Liter beinhalten. Der Film durchläuft nacheinander diese Bäder mit der gleichen Geschwindigkeit von 10 m pro Stunde, wobei er zwischen jedem Bad durch die Antriebswalzen entsprechend umgelenkt und mit trocknender Luft in Berührung gebracht wird. Der Film wird schließlich in einem letzten Trockenkanal mit einer Temperatur von  $50^\circ \text{ C}$  getrocknet, ohne einer Streckung zu unterliegen und er wird dann unter einer konstanten Spannkraft von 200 Gramm aufgewickelt.

Der so erhaltene Film ist schwach blau gefärbt, sehr geschmeidig und enthält 2 % Chron in der Form  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sowie 30 % Glycerol. Seine Schrumpfungstemperatur liegt bei  $77^\circ \text{C}$  und seine mechanischen Kennwerte liegen sehr nahe denen des gleichen, nicht weiter behandelten Filmes.

### Beispiel 3

Eine von Luftblasen befreite Kollagendispersion einer Zusammensetzung, die den vorhergehenden Beispielen identisch ist, wird auf die gleiche Weise zubereitet und wird mittels der Zahnradpumpe und der Düse auf einem endlosen Vliestuch, das aus Superpolyamid- und Zelluloseazetat-Fasern besteht und von dem Förderband von der entsprechenden Speicherspule abgezogen wird, ausgebreitet. Die Ausgabeleistung der Düse ist derart eingestellt, daß das Vliestuch von der Kollagengallerte nach Vorbeilauf an einem Vakuumkasten, in dem ein Unterdruck von etwa 0,5 bar besteht, vollständig imprägniert ist, ohne daß aber überschüssige Gallerte verbleibt.

Das Kollagen wird dann durch einen Ammoniakgasstrom einer Abgabemenge von etwa 2,5 Litern pro Minute koagulierte. Die Vorlaufgeschwindigkeit des Förderbandes ist für diesen Vorgang auf 10 m pro Stunde festgelegt. Das Material ist praktisch in der Mitte des unteren Trockenkanales getrocknet, es wird dann mittels des rotierenden Trennhindernisses von dem Förderband gelöst und schließlich unter einer konstanten Spannkraft von 300 Gramm aufgewickelt.

Das so erhaltene Material hat etwa 60% seiner ursprünglichen Dicke verloren und es ist unter dem Mikroskop möglich, die Kollagenfäserchen zwischen den das Vliestuch bildenden Fasern zu erkennen.

Es versteht sich, daß die oben angegebenen Anwendungsgebiete lediglich beispielsweise genannt wurden und keineswegs den Schutzzumfang der Erfindung einschränken.

009825/1922

ORIGINAL INSPECTED

## P a t e n t a n s p r ü c h e

=====

1. Verfahren zur Herstellung von filmförmigem Kollagenmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Reaktor, der sowohl unter Druck wie unter Vakuum arbeiten kann, eine Kollagendispersion oder -Gallerte in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel unter Beifügung einer mineralischen oder organischen Säure oder Base zwecks Erhaltung eines Aufquellens und der gewünschten Viskosität sowie unter mechanischer Durcharbeitung zubereitet wird, wobei das Ausgangsmaterial aus feuchten oder trockenen, wiedergewonnenen oder im Rohzustand befindlichen Kollagenfasern besteht, das dann unter Druck die entweder von Luft einschläüssen befreite oder mit Luft einschläüssen behaftete Kollagendispersion auf einem Endlosförderband mittels einer Flachdüse extrudiert wird und der Film bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° C getrocknet wird und schließlich der so erhaltene Kollagenfilm von dem Endlosförderer losgelöst und unter konstanter Spannung zu Spulen gewünschter Abmessungen und Gewichte aufgewickelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die für die späteren Umwandlungen erforderlichen und den Eigenschaften der gewünschten Endprodukte entsprechenden chemischen Wirkstoffe, wie Färbmittel, Fettstoffe, Gerbmittel, antiseptische und plastifizierende Stoffe und natürliche oder synthetische Harze in den Reaktor eingeführt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Extrudieren erhaltene Kollagenfilm vor der Trocknung mittels flüssiger oder gasförmiger Chemikalien koaguliert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Koagulieren durch Eintauchen des Filmes in Koagulationsbäder geschieht, die aus organischen Lösungsmitteln wie Methanol,



Äthanol, Azeton bestehen und die bei niedrigem Siedepunkt dehydrierend wirken, wobei diesen Bädern mineralische Basen wie Ammoniak oder organische Basen wie die Amine zugefügt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Film vor der Trocknung mit Hilfe einer flüchtigen Base wie beispielsweise Ammoniakgas koaguliert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Extrudieren des Kollagenfilmes auf einem auf dem Förderband befindlichen und von diesem angetriebenen textilen, gewebten oder nicht gewebten Tuch geschieht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Extrudieren vor dem Aufbringen des textilen Tuches auf dem Förderband erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Extrudieren nach dem Aufbringen des textilen Tuches auf dem Förderband erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Imprägnieren des textilen Tuches mit dem Kollagenmaterial durch Vorbeiführen des textilen Tuches an einer hinter der Extrudierstelle liegenden Saugzone vertieft wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete und von dem Förderband lösgelöste Film oder das mit Kollagen getränkte textile Material durch weitere Behandlungsbäder geführt und dann erneut getrocknet und unter konstanter Spannung aufgewickelt wird.

11. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen sowohl unter Vakuum wie unter Druck arbeitenden Reaktor (1), der durch ein System von kommutierenden Ventilen mit Speicherbehältern (2) verbunden ist, denen eine Pumpenanordnung (3), die bezüglich der Abgabeleistung regelbar ist, nachgeordnet ist und die eine Flachdüse (5) beschicken, die

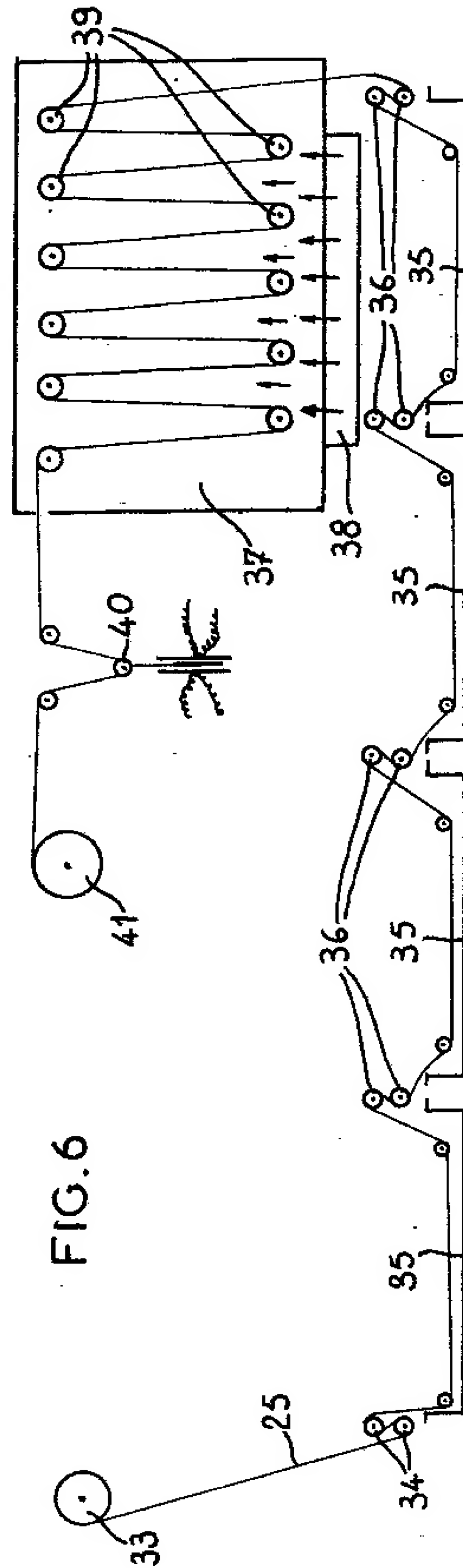
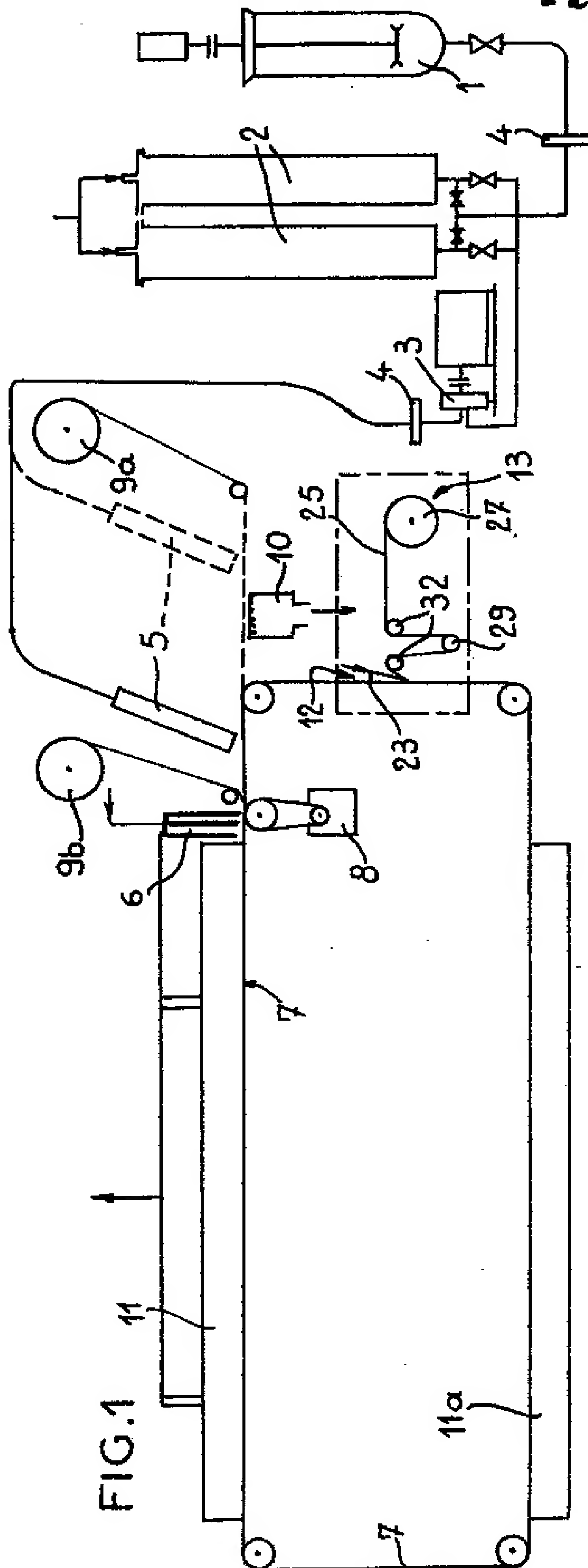
ORIGINAL INSPECTED

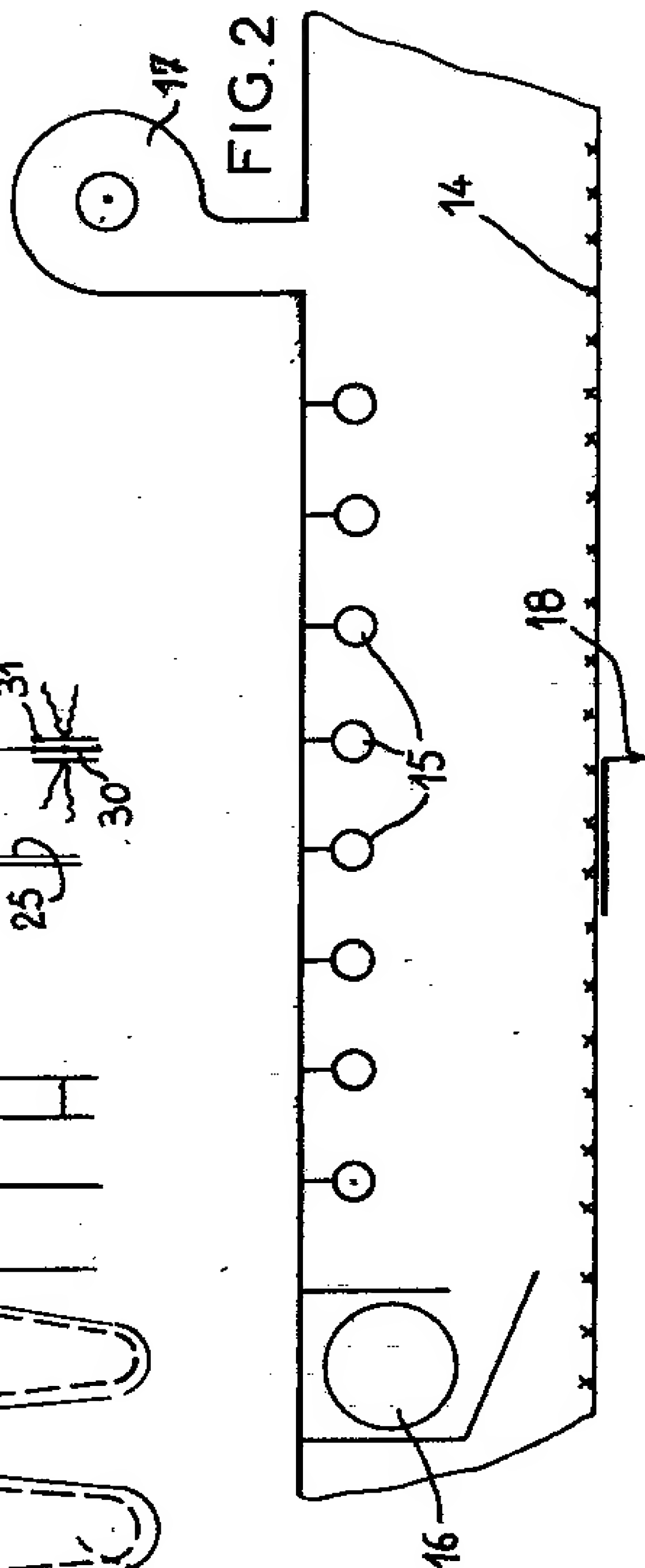
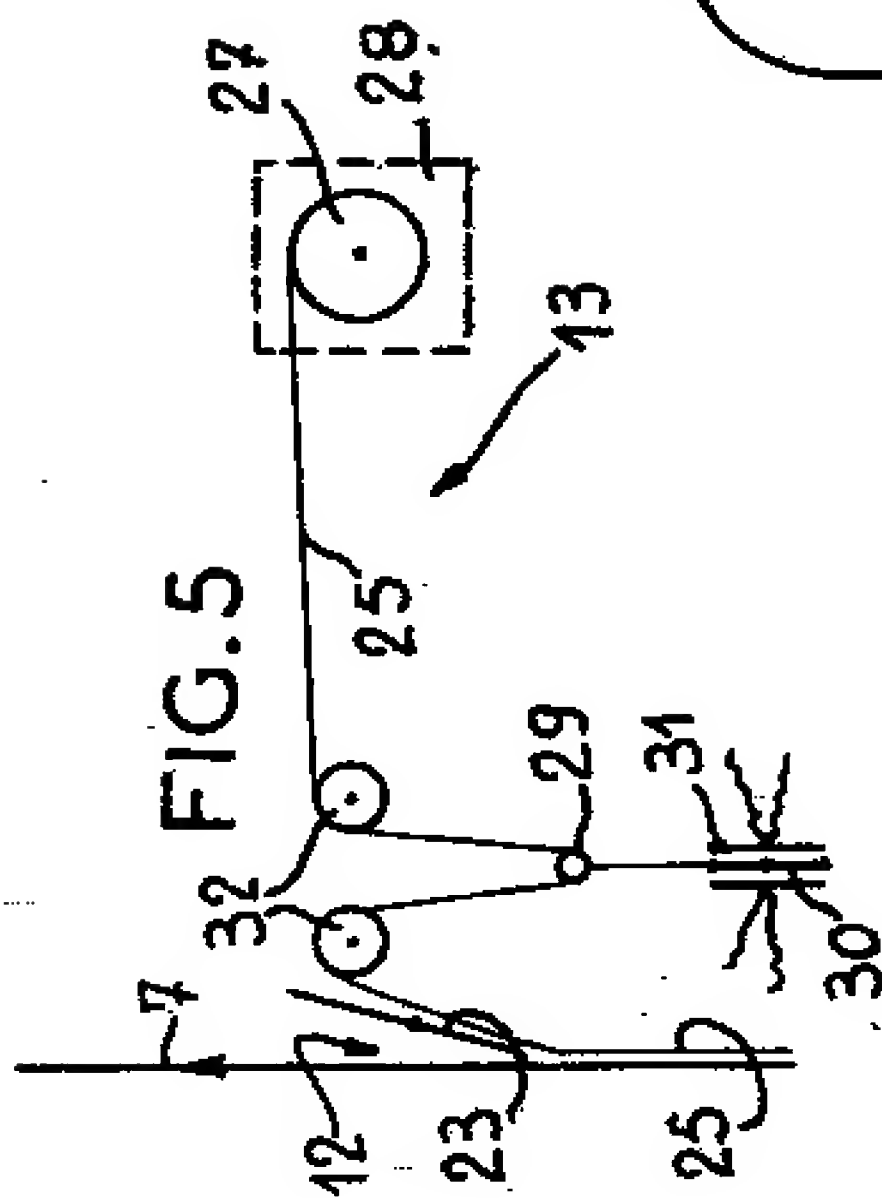
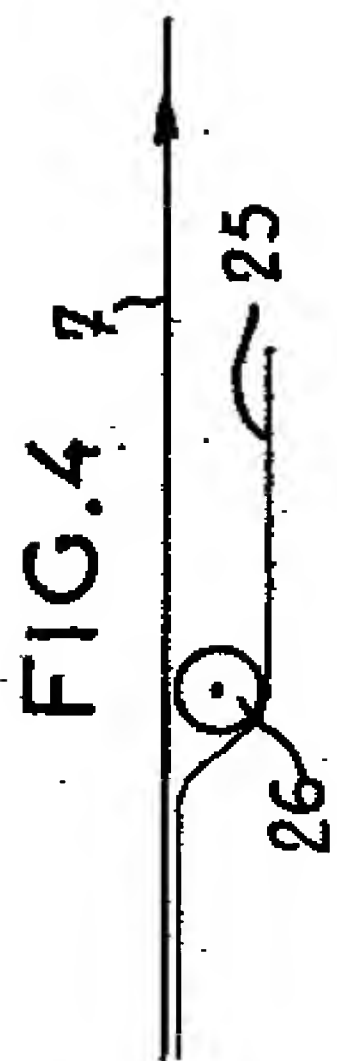
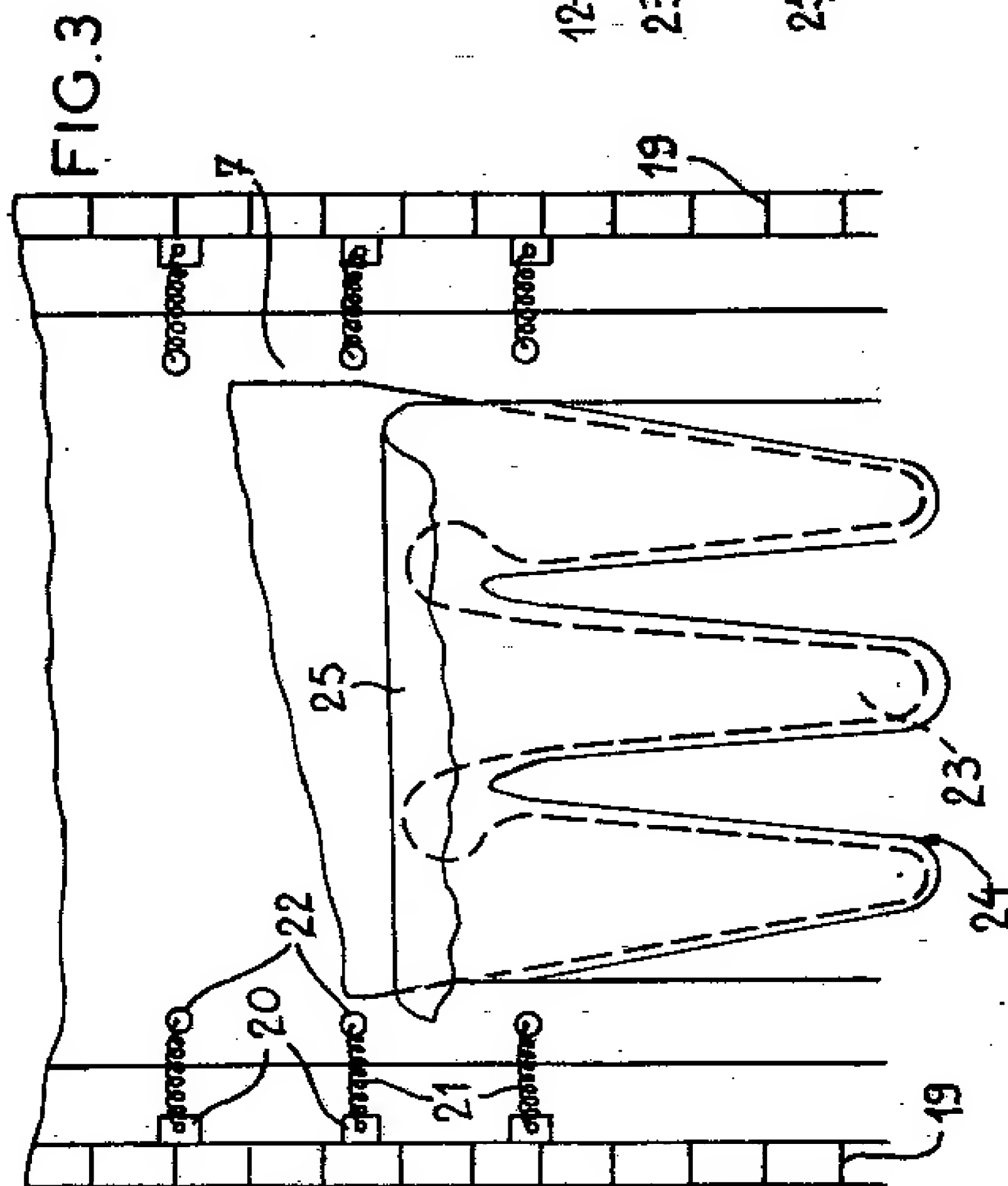
009825/1922

an Ende eines Metallgestelles angeordnet ist, das ein Endlosförderband (7) aus hydrophobem Material trägt, welches Förderband (7) von einem Regelmotor angetrieben ist, wobei ferner das Förderband (7) durch Trockenkanäle (11, 11a) geführt ist, deren Temperatur durch eine Proportionalregelung konstant gehalten ist und deren Atmosphäre durch Tangentialventilatoren (16) unwälzbar ist, und wobei ferner mindestens ein Teil des Förderbandes (7) eine Vorrichtung (23, 27, 28) zum Lösen des Kollagenmaterials von dem Förderband (7) und zum Aufwickeln des Kollagenmaterials oder des mit Kollagen imprägnierten textilen Materials am Ausgang des letzten Heizkanals (11a) vorgesehen ist.

12. Einrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorrichtung zugeordnet ist, die einen Metallgehäuse eine aufeinanderfolgende Reihe von Bädern, die voneinander getrennt oder miteinander verbunden sind, trägt, durch die der Film oder das mit dem Kollagen imprägnierte textile Material durch Umlenk- und Führungswalzen gelenkt ist und die einen Trockenkanal sowie eine Vorrichtung zum Aufwickeln unter konstanter Spannung aufweist.

ORIGINAL INSPECTED





CENTRE TECHNIQUE DU CUIR